(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-345579

(43)公開日 平成6年(1994)12月20日

| (51) Int.Cl. ⁵ C 0 5 G C 0 5 F | 3/04 1/00 5/00 11/00 | 識別記 号 | 庁内整理番号 7537-4H 7188-4H 7188-4H 7188-4H | F | I | | | | | 技術表示箇所 |
|---|-------------------------------|------------------|--|------|---|-------|----|------|----|--------|
| C 0 5 G | 1/00 | Α | 7537-4H 審査請才 | き 有 | 請求項 | 質の数 2 | FD | (全 6 | 頁) | 最終頁に続く |
| (21)出願番号 | | 特願平5-156149 | | (71) | 出願人 | | | 化学工業 | ŧ | |
| (22)出顧日 | | 平成5年(1993)6月1日 | | | 兵庫県神戸市灘区篠原中町6丁目5番27号 (72)発明者 藤橋 伸好 兵庫県神戸市垂水区上高丸3丁目13番4の 102号 | | | | | |
| | | | | (74) | 代理人 | | 安藤 | 順一 | 例 | 1名) |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |

(54) 【発明の名称】 土壌活性化剤及びその製造法

(57)【要約】

【目的】 動植物油脂類の活性白土を用いる脱色工程に おいて産業廃棄物として発生する廃白土から土壌活性化 剤を得る。

【構成】 動植物系油分を含む粘土を50~60℃の温水中に投入・攪拌して水性懸濁物とし、該水性懸濁物を約50~90℃に加温した状態で攪拌しながら水酸化カリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウムおよび炭酸ナトリウムから選ばれる1又は2以上のアルカリ物質を加えてアルカリ処理を行ってpH約9~10のスラリー状物とした後、該スラリー状物を油層一水層一スラリー層の三層に分離せしめ、次いで、このスラリー層を集めて残留油分約3~15重量%の粘土を含むスラリーを得、このスラリーにリン酸を加えて中和処理し、次いで、脱水・乾燥して土壌活性化剤を得る。

10

【特許請求の範囲】

【請求項1】 動植物系油分を含む粘土を、50~90 ℃の温度範囲において、水酸化カリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウムおよび炭酸ナトリウムから選ばれる1又は2以上のアルカリ物質を用いてアルカリ処理し 残留油分約3~15重量%とした後、リン酸又はリン酸と硫酸とを用いて中和処理し、次いで、脱水・乾燥してなる土壌活性化剤。

1

【請求項2】 動植物系油分を含む粘土を50~60℃の温水中に投入・撹拌して水性懸濁物とし、該水性懸濁物を約50~90℃に加温した状態で撹拌しながら水酸化カリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウムおよび炭酸ナトリウムから選ばれる1又は2以上のアルカリ物質を加えてアルカリ処理を行なってpH約9~10のスラリー状物とした後、該スラリー状物を油層一水層一スラリー層の三層に分離せしめ、次いで、このスラリー層を集めて残留油分約3~15重量%の粘土を含むスラリーを得、このスラリーにリン酸又はリン酸と硫酸とを加えて中和処理し、次いで、脱水・乾燥して固形物を得ることを特徴とする土壌活性化剤の製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、食用油製造時における 活性白土を用いる動植物油脂類の脱色工程において、産 業廃棄物として発生する廃白土を出発材料とした土壌活 性化剤及びその製造法に関するもので、優れた植物生育 効果を発揮する土壌活性化剤を低コストで提供すると共 に、産業廃棄物のリサイクルにも役立つものである。

[0002]

【従来の技術】周知の通り、牛脂、豚脂、大豆油あるい はなたね油などの動植物油脂類の脱色工程には、活性白 土 (Si0 2 70~80重量%、----以下、単に 「%」とする。———Al2 0 3 8~15%を主成分と する粘土鉱物)が用いられ、その結果、「廃白土」と呼 ばれる動植物系油分を含む粘土が産業廃棄物として大量 に発生している。この廃白土は、概ね、油分30~35 %、活性白土60%、水分3~8%の組成のもので、油 性スラッヂと同様に大変処理の難しい産業廃棄物であ り、公害問題にもなっているものである。潤滑油のよう な鉱物油の再生工程では活性白土を使用しないプロセス への転換が図られているが、食用油製造時における動植 物油脂の脱色工程にあっては、使用できる材料が厚生省 認可の食品添加物でなければならず、現在のところ、脱 色工程に使用できるものは活性白土しかないことから、 食用油生産量の増加が直ちに廃白土の発生量の増加とな り、廃白土の発生量そのものを抑制することが大変困難 な状況にある。

【0003】従来、廃白土の処理に実施されている代表的な処理法としては、A. 水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、食塩等の水溶液を用いて廃白土から油を回収し

油分5%以下として埋立処分する方法(尚、油分5%を こえるものは埋立処分ができない。)と、B. 廃白土を 焼却して燃えがらを埋立処分する方法とが挙げられる。 【0004】一方、廃白土の有効利用策も種々提案され ており、動植物油脂の脱色工程から発生する廃白土一 一以下、「動植物油系廃白土」とする。―――は重金属 等の有害物質が含まれていないので、醗酵助剤として肥 料に配合する試みが古くから行われており、また、本発 明者が発明した廃白土とホエイ(Whey)とを混練成 形して焼成することによりハイドロカルチャー用植込材 料として活用する技術(特公昭62-40393号)が ある。更に、最近では、動植物油系廃白土又は鉱物油の 再生工程で発生する廃白土と油性スラッジや廃油を一ま とめにし、一定の規格に調整してセメント用の燃料や原 料として活用する動きが盛んであり、セメントプラント では油の高カロリーを脱炭酸用の熱エネルギーとして利 用し、燃えがら(主としてSiO 2 、CaSO4 など)は、セ メント原料の一部としてキルンへ投入し、セメントの製 造に利用するという技術も実施されている。

2

20 [0005]

【発明が解決しようとする課題】先ず、前記Aの処理法にあっては、一般に、反応槽に熱水と共に廃白土を投入し、これに水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムと多量の食塩とを加え、一定時間高温加熱した状態で攪拌した後、静置して油層ー水層ースラリー層の三層に分離せしめて油を回収する「アルカリ法」と呼ばれる方法が採用されており、このアルカリ法によれば、油を95%以上の高収率で回収でき、油分5%以下とした脱脂白土は埋立処分が可能である。しかしながら、回収コストが高くつき、また、埋立処分に当っては管理型埋立場における処分が要求されているので処理コストが高くつくという問題がある。なお、アルカリ法による脱脂白土は、動植物油系廃白土を処理する場合にあっても、食塩が多く残存しているため土壌改良資材として使用することはできない。

【0006】また、前記Bの処理法においては、油分30~35%の廃白土を焼却するので発熱量が高く炉の燃焼負荷が大きくなり処理能力が限られるとともに、廃白土に対して燃えがらが50%近くも発生し、この燃えがらの処分に当っても、管理型埋立場における処分が要求されているので処理コストが高くつくという問題がある。

【0007】次に、従来から行われている動植物油系廃白土の有効利用策にあっては、その需要量が限られており、食用油生産量の増加に伴って増加しつつある廃白土に対応できないという大きな問題がある。事実、従来提案されてきた各種の有効利用策では対応できないので、コストや埋立場に問題があるにもかかわらず、前記A、Bの処理法によって処理されているのである。

50 【0008】本発明は、上述の通りの現状に鑑み、動植

3

物油系廃白土の新規用途を開発しその需要量の拡大をは かることにより上記諸問題を解決すると共に、環境保全 型農業の普及によってその重要性が再確認されている土 壌改良資材として有用な優れた植物生育効果をもつ土壌 活性化剤を低コストで提供することを技術的課題とする ものである。本発明者は、廃白土、特に、動植物油系廃 白土の有効利用策について、永年にわたり系統的な研究 を遂行して来たが、動植物油系廃白土に含まれている天 然油脂は生分解性が良いので土壌中の有用微生物の栄養 源として有効な点に着目し、更に研究を重ねた結果、動 10 植物油系廃白土を肥培効果がある電解質系において処理 して適切な量の天然油脂を残留させた脱脂自土が土壌活 性化剤として優れた植物生育効果を奏するという刮目す べき新知見を得た。そして、前記アルカリ法について、 使用アルカリ物質の種類、反応温度、反応液のpH値等 について試行錯誤的な数多くの実験を重ねた結果、本発 明を完成したのである。

[0009]

【課題を解決するための手段】前記技術的課題は、次の 通りの本発明によって達成できる。すなわち、本発明 は、動植物系油分を含む粘土を、50~90℃の温度範 囲において、水酸化カリウム、炭酸カリウム、水酸化ナ トリウムおよび炭酸ナトリウムから選ばれる1又は2以 上のアルカリ物質を用いてアルカリ処理し残留油分約3 ~15重量%とした後、リン酸又はリン酸と硫酸とを用 いて中和処理し、次いで、脱水・乾燥してなる土壌活性 化剤および動植物系油分を含む粘土を50~60℃の温 水中に投入・攪拌して水性懸濁物とし、該水性懸濁物を 約50~90℃に加温した状態で攪拌しながら水酸化力 リウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウムおよび炭酸ナ トリウムから選ばれる1又は2以上のアルカリ物質を加 えてアルカリ処理を行なってpH約9~10のスラリー 状物とした後該スラリー状物を油層-水層-スラリー層 の三層に分離せしめ、次いで、このスラリー層を集めて 残留油分約3~15重量%の粘土を含むスラリーを得、 このスラリーにリン酸又はリン酸と硫酸とを加えて中和 処理し、次いで、脱水・乾燥して固形物を得ることを特 徴とする土壌活性化剤の製造法である。

【 0 0 1 0 】次に、本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。本発明における動植物系油分を含む粘土としては、動植物油系廃白土、特に食用油製造時に発生するものが好適である。

【0011】本発明においては水酸化カリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウムおよび炭酸ナトリウムから選ばれる1又は2以上のアルカリ物質を用いてアルカリ処理を行うが、水酸化カリウム又は炭酸カリウムと水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムとを混合して使用する場合には、前者を50%以上使用することが好ましい。なお、炭酸カリウムと炭酸ナトリウムは、ビルダーとしての効果を発揮し、用水の種類によっては水酸化カリウ

4

ム、水酸化ナトリウムに混合することによって搾油効率 を向上させる効果も発揮する。

【0012】本発明においてはリン酸又はリン酸と硫酸とを用いて中和処理を行う。なお、本発明に係る土壌活性化剤を水田用とする場合には、リン酸単独で中和処理することが好ましく、リン酸と硫酸とを併用して中和処理するときは硫酸量をリン酸量の30%以下とすることが望ましい。

【0013】本発明において、最も重要な点は、塩の如き強電解質を用いずにアルカリ処理を残留油分が3~15%となるように行うことである。このためには、アルカリ処理を50~90℃の温度範囲で、且つpH約9~10の範囲で行えばよく、温度の調節は加熱温度により、pH値の調節はアルカリ物質の添加量によって行えばよい。なお、アルカリ処理中に常法に従ってサンプリングを行ない油の分離状態をモニターすることによって、適切な加熱温度およびアルカリ物質添加量を確認することができる。

【0014】本発明においては、上記アルカリ処理を行った後、当該アルカリ処理によって生成したpH約9~10のスラリー状物を油層ー水層ースラリー層の三層に分離せしめて残留油分約3~15%の粘土を含むスラリーを得るが、分離に当っては、アルカリ処理終了後約12時間静置することによって三層に分離させてもよく、あるいは、アルカリ処理後、直ちに脱水処理を行って先ず液層とスラリー層とに分離させ、次いで液層を油層と水層に分離させてもよい。

【0015】本発明においては、分離した残留油分約3~15%の粘土を含むスラリーにリン酸水溶液又はリン酸・硫酸混合水溶液を添加して中和処理を施した後、脱水・乾燥して目的物たる土壌活性化剤を得る。脱水は常法に従ってフィルタープレスや遠心分離機を用いて行えばよく、乾燥も常法に従ってロータリードライヤー、バンドドライヤー、熱風乾燥機等を用いて行えばよい。

【0016】なお、本発明に係る土壌活性化剤の製品形態は、使用性や低公害性の観点から粒状物とすることが特に好ましいので、脱水後、適宜手段によって粒状物としてから乾燥するとよい。

【0017】本発明の実施に当って、脱水の前・後に造 粒助剤、例えばベントナイト、石膏、糖密、PVA等を 添加することができ、通気性の向上や炭素源の補強のた めにオガ屑、モミ殻等を添加することもできる。また、 活性炭を含んでいる動植物油系廃白土を出発材料とする ことや食用油製造時に用いられた廃活性炭を適量混合す ることは、保肥力向上のために効果的であり、勿論、ゼ オライトを適量混合することもできる。

[0018]

【作用】前記構成を採る本発明の作用は次の通りである。先ず、本発明に係る土壌活性化剤は、土壌中の有用 50 微生物の栄養源として有効な天然油脂からなる油分を約 勽

3~15%含んだ脱脂白土であるから、後出使用例にも見られる通り、土壌10a当り100~500kg程度を施用すれば植物の生長を顕著に促進させる作用を有しており、また、後出図1に示す通り、天然油脂は稲ワラ等と比較して生分解性が早いので、それだけ有用微生物の栄養源として速効的に利用される。なお、油分含有量が、3%未満であるときには、本発明者等の実験結果によれば、植物生長効果が低く(なお、これは土壌中の有用微生物の増殖に必要な炭素源が不足するためと推定している。)、15%を越えるときには、はっ水性が強くなり良好な置換性塩基の交換機能を発揮しなくなるとともに造粒性が損なわれる。

【0019】また、脱脂白土が90℃以下の低温で処理されたものであるから塩基置換能力を具備しているので、土壌の保肥力が向上すると共にpH緩衝能力をも向上させる。なお、脱脂白土がポーラス構造となっていることも、土壌中の有用微生物の増殖に寄与しているものと推定している。

【0020】また、アルカリ物質として水酸化カリウム、炭酸カリウムを用いてアルカリ処理を行った場合には、カリウムを適量含んでおり、さらに、中和処理により生成したリン酸化合物も適量含んでおり、これらが土壌中の肥料成分として利用される。

【0021】次に、本発明に係る土壌活性化剤の製造法における油層-水層-スラリー層の分離作用は、水を溶媒としてアルカリ物質の存在によって油脂の分離を行なう周知の反応機構によるものであるが、従来のアルカリ法において用いられている食塩を使用しないので乳化系における反応となっている。

* [0022]

【実施例】次に、実施例並びに使用例を挙げて本発明を より詳しく説明する。

6

実施例1

加熱攪拌機付の丸底反応槽に水15tを仕込み、50℃ まで蒸気を投入し昇温させる。次いで、油分42%の動 物(牛脂)系廃白土3 t及び油分37%の植物(大豆) 系廃白土3 tを投入して攪拌する。これに初期投入用ア ルカリとして50°Be′KOH水溶液20Kg、50°B 10 e'NaOH水溶液2OKgを投入し、攪拌下に反応液を 60℃まで加温する。スラリー状物が均一化してきたら サンプリングラインに回し、ポンプにて反応液の一部を 採取し、pH値を監視すると共に油の分離状態をモニタ ー (遠心分離機を使用)する。これよりさらに反応液を 95℃まで昇温し、50°Be′KOH水溶液を段階的に 投入し、pHを10.0に設定する。モニターにおい て、処理白土残油分が15%相当に達したところで攪拌 機を止め、一夜静置させる。翌日、浮上油を回収し、ま た、水層部も除いて、スラリー層16tを残して再度攪 拌する。この時、76%リン酸水溶液を段階的に投入し て中和した後、ベントナイト100kg、石膏100kg、 オガ屑20kgを投入して、フィルタプレスにて脱水し水 分45%の脱水ケーキ8.16 tを得た。

【0023】このようにして得た脱水ケーキをロータリードライヤーに投入、熱風乾燥して水分5%の粒状の土壌活性化剤4.73 tを得た。ここに得られた製品の成分は表1の通りである。

【表1】

| | | | , | * | | | |
|----|-----|-----|-----|---|-----|----|----------|
| けい | 酸全量 | 56. | 9 % | か | さ比重 | 0. | 5 4 kg/l |
| リン | 酸全量 | 2. | 7% | 粒 | 径 | 2~ | -12 mm |
| カ | り全量 | 4. | 6 % | | | | |
| 残 | 油分 | 14. | 3 % | | | | |
| 水 | 分 | 4. | 7 % | | | | |

【0024】実施例2

マントルヒーターに2リットルビーカーをセットし、水1.2リットル、KOH(固形)20gおよびK2003(固形)15gを投入して60℃に昇温する。このとき、ビーカーには水位の変動防止、攪拌補助のための吹込蒸気管を入れておく。ビーカーの上から攪拌機を入れ、攪拌を開始し、次いで油分38%の動物(豚脂)系廃白土400gを入れて昇温し、反応液を95℃まで加熱する。95℃に達したとき定温制御をかけてスラリー状物が均一化するまで約2時間攪拌を続ける。次に、ビューレットよりKOH30%水溶液を滴下してpH約9.7に調整し、この状態を30分間保持し、油が分離していることを確認して蒸気の吹込および攪拌を停止する。マントルヒータートりビーカーを取り出し50℃に

※保ったウォーターバスに移し一夜静置させる。翌日、ビーカー内の上部の油層を回収し秤量したところ142g (回収率35.5%、処理白土残油分約4%)であっ

40 た。次いで水層部を取り除いてスラリー層だけとし、再度攪拌をかけ、85%リン酸2重量部と65%硫酸1重量部の水溶液を投入し中和した後、遠心分離機にかけて、固一液分離を行う。このようにして得たスラリーに、廃活性炭10g、セッコウ10g、オガ屑5gおよびPVA1%溶液8gを加えニーダーにて混練する。得られた粘土状のケーキを成型機を通して粒状となし120℃の熱風乾燥機で30分乾燥して油分3.7%、水分2.0%の土壌活性化剤289gを得た。

【0025】使用例

る。マントルヒーターよりビーカーを取り出し50℃に※50 実施例1及び2により得た本発明に係る土壌活性化剤を

7

用いて、表2に示す要領にてホウレンソウの生育テスト *されているゼオライトを用いた。 を行った。なお、比較品として土壌改良資材として市販* 【表2】

| 試験場所 | 兵庫県 神戸市 | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 試験規模 | 1 5000 a ワグネルポット | | | | | | |
| | | | | | | | |
| 供試土壌 | 水田作土 | | | | | | |
| 供試植物 | ホウレンソウ (晩柚パルク) | | | | | | |
| 供試肥料 | N…20kg/10a P…20kg/10a K…20kg/10a (硫 安) (過リン酸石灰)(過化カリ) | | | | | | |
| 試験区 | ① 無添加 | | | | | | |
| 0 | ② ゼオライト 200kg/10a添加 | | | | | | |
| 構成 | ③ ゼオライト 400kg/10a添加 | | | | | | |
| (1試験 | ④ 実施例1 200kg/10a添加 | | | | | | |
| 区は3鉢 | ⑤ 実施例1 400kg/10a添加 | | | | | | |
| 構成とし | ⑥ 実施例2 200kg/10a添加 | | | | | | |
| た。) | ⑦ 実施例2 400kg/10a添加 | | | | | | |
| ###################################### | 播 種 平成4年12月15日 9粒/ポット | | | | | | |
| 耕種概要 | 収 穫 平成5年3月12日 | | | | | | |

【0026】上記生育テストの結果を表3に示す。なお、生体重のデータは3鉢(1試験区)の平均値を示した。

【表3】

| ŧ3] | | | | | | |
|-----|-------------|----------------------|-------------------------|-------------|--|--|
| | 試験区 | 生体重g | 収比 | 株 数 | | |
| | ① ② ③ | 69.4 73.1 69.2 | 1 0 0 1 0 5 1 0 0 | 7 8 8 | | |
| 結果 | 4 5 6 | 75.7 80.0 77.4 | 1 0 9 1 1 5 1 1 2 | 8 8 8 | | |
| | Ø | 74.5 | 1 0 8 | 9 | | |
| | | | | | | |

【0027】参考例

実施例1により得た本発明に係る土壌活性化剤の土壌中における有機炭素の分解率と稲ワラの土壌中における有機炭素の分解率とを常法に従って測定した結果を図1に示した。

%[0028]

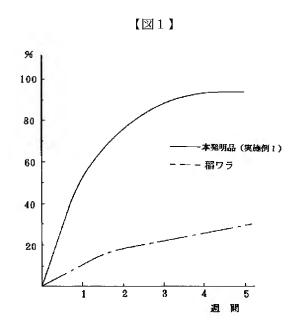
【発明の効果】本発明の奏する効果は次の通りである。 先ず、本発明に係る土壌活性化剤は、実施例にも示した 30 通り、植物の生育効果がゼオライトよりも優れており、 有機としての作用や肥培作用を有しているにもかゝわらず、ゼオライトと比較してかなり安価で提供できる。従って、本発明に係る土壌活性化剤の需要量は大きなものと予想されるから、大量の動植物油系廃白土の有効利用が可能となり、産業廃棄物の効果的なリサイクルが実現できるといえる。更に、動植物油系廃白土には、天然の油脂類のみならずビタミンE、カロチンなども含まれているため、回収した油は、飼料用油脂、脂肪酸原料、グリセリン回収原料などの貴重な資源としても利用でき 40 る。

【0029】次に、本発明に係る製造法は、比較的安価なアルカリ物質とリン酸や硫酸とを用いて、比較的簡単な設備によって、効率よく実施できるもので、目的物が低コストで製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る土壌活性化剤と稲ワラの土壌中に おける各有機炭素の分解速度を示すグラフであり、縦軸 に分解率(%)を、横軸に時間(週)をとっている。

8



フロントページの続き

PAT-NO: JP406345579A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06345579 A

TITLE: SOIL ACTIVATING AGENT AND

PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE: December 20, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

FUJIHASHI, NOBUYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

KK SANKYO KAGAKU KOGYO N/A

APPL-NO: JP05156149

APPL-DATE: June 1, 1993

INT-CL (IPC): C05G003/04 , C05F001/00 ,

C05F005/00 , C05F011/00 , C05G001/00 , C09K017/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the soil activating agent from waste clay produced as industrial waste in a decoloring stage using active clay of animal and vegetable fats and oils.

CONSTITUTION: The clay contg. the animal and vegetable oil-component is charged into hot water

kept at 50 to 60°C and is stirred to prepare an ag. suspension. While this ag. suspension is kept stirred in the state of heating the suspension at about 50 to 90°C, the suspension is subjected to an alkaline treatment by adding one or ≥2 kinds of alkaline materials selected from potassium hydroxide, potassium carbonate, sodium hydroxide and sodium carbonate thereto to prepare a slurry of about pH 9 to 10. The slurry is thereafter separated to three layers; an oil layer-water layer-slurry layer. The slurry layer is collected to obtain the slurry contg. the clay of about 3 to 15wt.% residual oil-component. This slurry is subjected to a neutralizing treatment by adding phosphoric acid thereto and is then subjected to dehydrating and drying, by which the soil activating agent is obtd.

COPYRIGHT: (C) 1994, JPO